



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 39 787 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 03 C 10/14

⑳ Aktenzeichen: 199 39 787.2
㉔ Anmeldetag: 21. 8. 1999
㉕ Offenlegungstag: 22. 2. 2001

DE 199 39 787 A 1

㉚ Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

㉚ Erfinder:
Siebers, Friedrich, Dr., 55283 Nierstein, DE; Naß,
Peter, Dr., 55120 Mainz, DE; Rodek, Erich, Dr., 55126
Mainz, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 37 03 342 C2
DE 43 21 373 A1
EP 04 37 228 A1
EP 01 56 479 A1
JP 09-1 69 542 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Transparente, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbare Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑤⑦ Die Erfindung hat transparente mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbare Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase und Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendungen der Glaskeramiken zum Gegenstand.
Bei den erfindungsgemäßen transparenten, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbaren Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, ist vorgesehen, daß die Glaskeramik, bis auf unvermeidliche Spuren, keines der chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid enthält und die dunkel eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von < 5% und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65% für die 4 mm dicke Glaskeramik aufweist, die durch eine Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen und/oder gasförmigen Reduktionsmittel eingestellt ist.

DE 199 39 787 A 1

Die Erfindung hat eine transparente mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbare Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase und ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zum Gegenstand.

Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase sind bekannt. Eine Schlüsseleigenschaft dieser Glaskeramiken ist, daß mit ihnen Werkstoffe herzustellen sind, die in einem vorgegebenen Temperaturbereich über äußerst niedrige Wärmeausdehnungskoeffizienten verfügen. In der Regel wird das thermische Ausdehnungsverhalten so eingestellt, daß die Werkstoffe im Bereich ihrer Anwendungstemperaturen über thermische Nullausdehnung verfügen. So wird z. B. bei Anwendung als Substratmaterial, Waferstages oder Spiegelträger für Teleskope die thermische Ausdehnung in der Gegend der Raumtemperatur minimiert. Bei Anwendung als transparente Kaminsichtscheibe oder dunkel eingefärbte Kochflächen wird die thermische Nullausdehnung in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und ca. 700°C auf möglichst niedrige Werte eingestellt.

In transparenter Form z. B. bei Anwendung als Brandschutzglas, Kaminsichtscheibe oder Kochgeschirr wird in der Regel hohe Transparenz, bevorzugt eine Lichttransmission im Sichtbaren größer als 80% und ein definiert eingestellter Farbton gewünscht. Bei Anwendung als Kochfläche ist eine dunkle Einfärbung gewünscht, die vor der Durchsicht auf die technischen Aufbauten unter der Kochfläche schützt. Gewünscht ist ein Transmissionsverhalten, daß es erlaubt, während des Betriebs, auch bei niedriger Leistung, die Heizelemente gut zu erkennen, während sie im unbenutzten Zustand durch die Kochfläche abgedeckt werden sollen. Dabei dürfen andererseits bei hohen Heizleistungen, insbesondere beim Einsatz von hellen Halogenstrahlern, die Augen nicht geblendet oder durch schädliche Strahlungen gefährdet werden. Im IR-Bereich soll die Transmission möglichst hohe Werte erreichen, damit die Wärmestrahlung direkt auf den Topfboden wirken kann, um so die Regelung und die Ankochgeschwindigkeit zu verbessern. Gewünscht ist also eine Kombination von definiert eingestellter hoher Absorption im Sichtbaren kombiniert mit niedriger Absorption im IR. Diese Forderungen werden für eine 4 mm dicke Probe mit einer Lichttransmission gemessen nach DIN 5033, im Sichtbaren von $\tau < 5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65% gewährleistet.

Bei der großtechnischen Herstellung von Glaskeramiken werden Arsen- und/oder Antimonoxid als Läutermittel eingesetzt. Diese Läutermittel sind verträglich mit den geforderten Glaskeramikeigenschaften und führen zu guten Blasenqualitäten bzw. geringen Blasenanzahlen bei der Schmelze. Auch wenn diese Stoffe im Glas fest im Gerüst eingebunden sind, so sind sie doch unter Sicherheits- und Umweltschutzaspekten nachteilig, weil bei der Rohstoffgewinnung, Aufbereitung und wegen der Verdampfung bei der Schmelze, sowie bei Nachverarbeitungsprozessen besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden müssen. Bei der Entsorgung ausgedienter Glaskeramik-Produkte und der Stäube und Schlämme aus der Produktion beeinträchtigt der Arsen- bzw. Antimon-Gehalt die Recycling- und Deponiefähigkeit. Beim Recycling sind diese Stoffe oftmals unerwünscht. Stäube und Schlämme sind wegen ihrer großen Oberfläche aufgrund der Grenzwerte zur Lässigkeit von Arsen bzw. Antimon in der Regel nur auf Sondermülldeponien zu entsorgen.

Es ist bekannt, daß die Herstellung von Glaskeramikprodukten in verschiedenen Stufen abläuft. Nach der Schmelze und Heißformgebung wird das Material üblicherweise unter die Transformationstemperatur des Glases abgekühlt. Anschließend wird das Ausgangsglas durch gesteuerte Kristallisation in den glaskeramischen Artikel überführt. Diese Keramisierung erfolgt in einem zweistufigen Temperaturprozeß bei dem zunächst durch Keimbildung bei einer Temperatur zwischen 600°C und 800°C Keime, üblicherweise aus zirkonit-haltigen Mischkristallen, erzeugt werden. Bei anschließender Temperaturerhöhung wachsen bei der Kristallisationstemperatur die Hochquarz-Mischkristalle auf diesen Keimen auf.

Durch die Glaskeramik-Zusammensetzung muß sichergestellt sein, daß bei der Heißformgebung des glaskeramischen Artikels noch keine unerwünschte Kristallisation (Entglasung) auftritt und andererseits bei der nachfolgenden Keramisierung ein gutes und steuerbares Kristallisationsverhalten mit akzeptablen Prozeßzeiten erreicht wird. Bei vielen Formgebungsprozessen so z. B. auch beim Walzen von Platten, die als Kochflächen Verwendung finden, findet die Formgebung in der Nähe der Verarbeitungstemperatur V_A des Glases (Viskosität $\eta = 10^4$ dPas) statt. Für das Entglasungsverhalten muß dabei gewährleistet sein, daß die obere Entglasungstemperatur der Schmelze nicht oberhalb der Verarbeitungstemperatur zu liegen kommt. Ansonsten werden sich unerwünschte Kristalle im Glas kaum vermeiden lassen. Aufgrund ihrer Größe und des Wachstums während der Keramisierung zu noch größeren Kristallen wirkt sich die Entglasung schädlich für die Festigkeit der glaskeramischen Artikel aus. Bei besonders großen Kristallen können diese sogar besonders in transparenten Glaskeramiken visuell auffällig werden.

Neben den genannten Schlüsselanforderungen an Glaskeramiken, basierend auf Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, wie z. B. niedrige thermische Ausdehnung im relevanten Anwendungsbereich, Transparenz bzw. dunkle Einfärbbarkeit, gibt es eine Reihe weiterer wichtiger Anforderungen abhängig von der jeweiligen Anwendung. So ist bei längerem Einsatz bei hohen Temperaturen wie z. B. Kaminsichtscheiben oder Kochflächen eine hohe Temperatur/Zeit-Belastbarkeit erforderlich. Der für das gute Thermoschockverhalten verantwortliche niedrige Ausdehnungskoeffizient darf sich unter der thermischen Belastung während des Einsatzes nicht unzulässig verändern. Mit der thermischen Belastung beim praktischen Einsatz einhergehende Gefügeänderungen verbunden mit Längenänderungen (Compaction) dürfen nicht zu lokalen Zugspannungen und damit verbunden unzulässigen Festigkeitsminderungen führen. Besonders kritisch ist dieses Phänomen bei Kochflächen, bei denen thermisch belastete Bereiche (die Kochzonen) an Bereiche, die im wesentlichen bei Raumtemperatur verbleiben, angrenzen. In diesem Grenzbereich dürfen keine unzulässig hohen Compaction-Spannungen auftreten. Bei vielen Anwendungen werden hohe Anforderungen an die chemische Beständigkeit der glaskeramischen Artikel gestellt. Kaminsichtscheiben haben oftmals direkten Kontakt mit schwefelhaltigen Abgasen, bei Anwendungen als Kochflächen wirken oft säurehaltige Bestandteile, z. B. beim Überkochen von Nahrungsbestandteilen oder bei Verwendung von säurehaltigen Haushaltsreinigern auf die Kochfläche ein, was im Bereich hoher Temperaturen noch mit einer zusätzlichen Belastung verbunden ist. Bei der Anwendung als Kochfläche ist es weiterhin hinsichtlich der Temperatur/Zeit-Belastbarkeit von Nachteil, wenn sich die Bereiche der Kochzonen mit thermischer Belastung in Einsatz bzgl. ihrer Transmission verändern. Bei diesem Effekt, auch als "Nachdunklung" be-

zeichnet, führt die Temperatur/Zeit-Belastung zu einem weiteren Absinken der Transmission im Bereich der heißen Kochzone und damit zu störenden Farbunterschieden zwischen Kochzonen und Kaltbereichen der Kochfläche.

Für Anwendungen bei denen es nicht auf die sehr niedrige oder thermische Nullausdehnung ankommt, sondern bei der die Höhe der Temperaturbelastbarkeit im Vordergrund steht, sollte es möglich sein, die bevorzugt Hochquarz-Mischkristalle enthaltende Glaskeramik in Keatit-Mischkristall enthaltende Glaskeramik umzuwandeln. Diese Umwandlung erfolgt bei akzeptablen Prozeßzeiten in einem Temperaturbereich von ca. 900°C bis 1200°C. Die bevorzugt Keatit-Mischkristalle enthaltenden Glaskeramiken verfügen über einen thermischen Ausdehnungskoeffizient zwischen Raumtemperatur und 700°C in der Größenordnung von ungefähr $1 \times 10^{-6}/K$. In der Regel besitzen Glaskeramiken mit Keatit-Mischkristall als Hauptphase über einen transluzenten oder weißen Farbton. Bei Zusatz von Farboxiden wird der Weißton entsprechend der Farbwirkung des Farboxids überfärbt.

Bekannte Glaskeramiken, die die Einfärbung mit Vanadiumoxid ermöglichen und zu großtechnisch hergestellten Glaskeramikprodukten geführt haben, werden mit Arsen und/oder Antimonoxid geläutert.

Die EP 0437228 A1 beschreibt eine Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, die in eine weiße opake Glaskeramik mit Keatit-Mischkristallen umwandelbar ist, wobei die Zusammensetzung notwendigerweise Arsen- und Antimonoxid ($As_2O_3 + Sb_2O_3 = 0,5-1,5$ Gew.-%) enthält.

Die EP 0220333 B1 beschreibt ebenfalls eine Glaskeramik die notwendigerweise Antimon und/oder Arsenoxid ($Sb_2O_3 + As_2O_3 = 0,5-2,5$ Gew.-%) enthält.

Die EP 0156479 B1 beschreibt ein Verfahren zum Läutern eines geschmolzenen Lithium-Alumino-Silicat-Glases mit dem Läutermittel Cerdioxid oder Cerat-Verbindungen. Die beschriebenen Gläser sind frei von Arsen und Antimon, die Einfärbbarkeit mit Vanadiumoxid ist jedoch nicht ausreichend. Selbst bei vergleichsweise hohen V_2O_5 -Gehalten $\geq 0,5$ Gew.-% wird bei 630 nm eine sehr hohe Transmission von 23% gemessen. Auch die beschriebenen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 700°C von $4,9-9,5 \times 10^{-7}/K$ sind für die Verwendung als dunkel eingefärbte Kochfläche nachteilig.

Es ist bekannt, daß SnO_2 in Glaskeramiken als Keimbildner Verwendung finden kann. Dies wird genutzt, um den Gehalt an dem Keimbildner TiO_2 zu verringern. Damit ist es möglich, transparente Glaskeramiken zu erhalten, die aufgrund niedrigen Gehaltes an dem störenden Eisen/Titan-Komplex über eine sehr geringe Eigenfärbung verfügen. So beschreibt die JP 09169542 A eine transparente Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase und einer Zusammensetzung, die 0-1 Gew.-% TiO_2 und 1-4 Gew.-% SnO_2 enthält. Zum Erzielen hoher Transparenz wird Arsenoxid als Läutermittel eingesetzt. Die hohen SnO_2 -Gehalte ≥ 1 Gew.-% wirken sich negativ auf das Entglasungsverhalten aus.

Es ist Aufgabe der Erfindung, transparente Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase sowie Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen, wobei die Glaskeramiken durch Zusatz von Vanadiumoxid dunkel einfärbbar sein sollen. Die dunkel eingefärbten Glaskeramiken sollen im Sichtbaren über einen Lichttransmissionsgrad $\tau < 5\%$ kombiniert mit einer IR-Transmission bei 1600 nm von $\tau > 65\%$ verfügen. Ferner sollen die Glaskeramiken über eine hohe Entglasungsfestigkeit verfügen und für Anwendungen bei hoher Temperaturbelastung über eine hohe Temperatur-Zeitbelastbarkeit hinsichtlich Änderungen ihrer Eigenschaften wie z. B. thermischer Ausdehnung, Compaction, Compaction-Spannung, Transmission und über eine gute chemische Beständigkeit verfügen, damit sie in transparenter bzw. in dunkel eingefärbter Form ein breites Anwendungsspektrum abdecken können.

Diese Aufgabe wird durch eine Glaskeramik gemäß Anspruch 1 und durch ein Verfahren gemäß Anspruch 15 gelöst.

Bei der erfindungsgemäßen transparenten, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbaren Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, ist vorgesehen, daß die Glaskeramik, bis auf unvermeidliche Spuren, keines der chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid enthält und die dunkel eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65% für die 4 mm dicke Glaskeramik aufweist, die durch eine Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen und/oder gasförmigen Reduktionsmittel eingestellt ist.

Die Glaskeramiken zeichnen sich also durch eine Zusammensetzung ohne Verwendung von Arsen- und/oder Antimonoxid als Läutermittel aus, welche in bekannten Glaskeramiken als Redoxpartner für das im Glasgerüst eingebaute Vanadium während der Keramisierung dienen und somit für die Einfärbung durch Vanadium eine ursächliche Rolle spielen. Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, spielen die Läutermittel Arsen- und Antimonoxid jedoch eine Schlüsselrolle als Redoxpartner bei der Überführung des Vanadiums in den färbenden Zustand. Diese Einfärbung findet statt, wenn die Ausgangsgläser in die Glaskeramik umgewandelt werden. Die Eliminierung der genannten Läutermittel wird erschwert, wenn eine kontrollierte Einfärbbarkeit mit Vanadiumoxid erhalten bleiben soll. Die Untersuchungen werden an späterer Stelle ausführlich dargelegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer transparenten, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbaren Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, zeichnet sich dadurch aus, daß, bis auf unvermeidliche Spuren, auf die chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid verzichtet und die dunkel eingefärbte Glaskeramik mit einer Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 5\%$ und einer IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65% für die 4 mm dicke Glaskeramik durch eine Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen und/oder gasförmigen Reduktionsmittel eingestellt wird.

Es ist wirtschaftlich vorteilhaft, wenn aus einer transparenten Glaskeramik bei gleicher Grundzusammensetzung durch Zusatz von Vanadiumoxid eine dunkle Einfärbung erreicht werden kann. Hinsichtlich der Fertigungslogistik, sind Rohstoffbeschaffung, Rohstoffbevorratung und Gemengeherstellung einfacher zu bewerkstelligen. Scherben aus der transparenten Glaskeramik können bei der Schmelze der eingefärbten Glaskeramik verwendet werden. Aufgrund der geringfügigen Zusammensetzungsunterschiede sind Viskositäts- und Keramisierungsverhalten ähnlich, so daß die Schmelztemperaturen, Formgebungsparameter und die Keramisierungsbedingungen in den Fertigungsanlagen beibehalten werden können oder nur geringfügig modifiziert werden müssen.

Obwohl auf die ohnehin umweltproblematischen Läutermittel Arsen- und/oder Antimonoxid verzichtet wurde, konnten die Vorteile einer einheitlichen Grundzusammensetzung sowohl für transparente als auch dunkel eingefärbte Glasker-

ramiken beibehalten werden. Die Glaskeramiken können durch Zusätze von Vanadiumoxid dunkel eingefärbt werden. Die Einfärbung erfolgt während der Keramisierung, d. h. bei der Umwandlung vom glasigen in den glaskeramischen Zustand. Im glasigen Ausgangszustand wird durch den Vanadiumoxid-Zusatz eine leichte Grünfärbung mit einer Lichttransmission von ca. 50-70% beobachtet. In Glaskeramiken, die frei sind von Arsen- und/oder Antimonoxid tritt die Einfärbung beim Keramisieren nicht in ausreichendem Maße auf, die Farbwirkung des Vanadiums geht überraschenderweise verloren.

Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, beeinflussen die Läutermittel Arsen- und Antimonoxid auch das Entglasungsverhalten und führen zu einer Erniedrigung der oberen Entglasungstemperatur. Bei Eliminierung der genannten Läutermittel muß dafür gesorgt werden, daß das Entglasungsverhalten nicht negativ beeinträchtigt wird. Die Problematik der verschlechterten Entglasungsfestigkeit bei Eliminierung der Läutermittel Arsen- bzw. Antimonoxid wurde durch Anpassung der Zusammensetzung gelöst. Dazu wurden die für die Entglasung kritischen Kristallphasen identifiziert und die kritischen Zusammensetzungskomponenten eingegrenzt.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken finden ein breites Anwendungsgebiet in transparenter bzw. dunkel eingefärbter Form und die gefundenen Zusammensetzungen, ohne Verwendung von Arsen- und/oder Antimon, zeichnen sich durch hervorragende Anwendungseigenschaften hinsichtlich ihrer Entglasungsfestigkeit, Zeit/Temperatur-Belastbarkeit, chemischer Beständigkeit aus, die über den Stand bekannter arsen-/antimonhaltiger Glaskeramiken hinaus gehen.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken durch Vanadiumoxid wurde eingehend untersucht (Tabelle 1). Dabei bezeichnen die Beispiele 1 und 2 konventionell mit Antimonoxid geläuterte Glaskeramiken, die bei gleicher Grundzusammensetzung ohne und mit Vanadiumoxid erschmolzen wurden. Bei den angegebenen Keramisierungsbedingungen bleibt die vanadiumoxidgefreie Zusammensetzung transparent, die vanadiumhaltige zeigt die gewünschte dunkle Einfärbung. Die entsprechende antimonfreie und vanadiumhaltige Zusammensetzung von Beispiel 3 verliert plötzlich ihre Einfärbbarkeit. Für das Vanadium ist charakteristisch, daß es mehrere Oxide verschiedener Wertigkeiten bilden kann, wobei Übergänge von einem Oxidationszustand in den anderen durch Verschiebung des Redoxgleichgewichts erfolgen können. Die Wertigkeitszustände des Vanadiums sind schwierig zu charakterisieren. Deshalb wurde das über Mößbauer-Messung leichter zugängliche Antimon bzw. Zinn in seinem Wertigkeitszustand charakterisiert (Tabelle 1). Es zeigt sich, daß Antimon im glasigen Ausgangszustand in 3-wertiger Form vorliegt, beim Keramisieren erfolgt ein teilweise Wertigkeitswechsel in den 5-wertigen Zustand, wobei sich die vanadiumoxidgefreien bzw. -haltigen Schmelzen 1 und 2 deutlich unterscheiden. Bei Anwesenheit von Vanadium (Beispiel 2) wird deutlich mehr Antimon in den 5-wertigen Zustand überführt. Bei gleichen Herstellbedingungen und gleicher Grundzusammensetzungen unterscheiden sich die beiden Schmelzen nur in ihrem Vanadiumoxidgehalt. Es läßt sich daher folgern, daß das Antimon als Redoxpartner für die Reduktion des Vanadiums in einen niedrigeren färbenden Oxidationszustand fungiert. Dieser Redoxvorgang ist Voraussetzung für die Überführung des Vanadiumoxids in den färbenden Zustand wie das Beispiel 3 zeigt. Ohne Antimon geht die Färbewirkung des Vanadiums zum größten Teil verloren, die Lichttransmission beträgt $\tau = 29,5\%$. Bei Einsatz von Arsenoxid als Läutermittel wird ein entsprechender Redoxvorgang aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Arsen und Antimon erfolgen können. Der beschriebene Redoxvorgang des Vanadiums ist ein notwendiger Prozeß in der Kette, die vom nicht färbenden Vanadium zum färbenden führt. Unsere Untersuchungen zeigten weiterhin, daß nicht alles Vanadium in den färbenden Zustand überführt wird. So lassen sich mit unterschiedlichen Vanadiumoxidgehalten zwischen 0,06 und 0,4 Gew.-% vergleichbare Einfärbungen je nach Zusammensetzung und Redoxzustand bei der Schmelze erreichen. Die Zusammensetzungen mit höheren Vanadiumoxidgehalten zeigen dabei unerwünschterweise eine geringere Infrarot-Transmission. Es wird daher angenommen, daß nach dem Keramisieren das Vanadium in verschiedenen Anteilen von färbendem und nicht färbenden Zustand vorliegt, wobei auch das im Sichtbaren nicht färbende Vanadium im Infraroten die Transmission absenkt. In bekannten Glaskeramikzusammensetzungen zeigen neben der dominierenden Komponente Arsen/Antimon als Redoxpartner auch hohe Gehalte an TiO_2 eine geringe aber nicht ausreichende Unterstützung der Einfärbung durch Vanadium.

Die Einfärbung über das Farboxid Vanadiumoxid wird gegenüber anderen Farboxiden bevorzugt, weil dieses über die Kombination von hoher Absorption im Sichtbaren und niedriger Absorption im Infraroten verfügt. Damit ist es möglich, im Sichtbaren einen Lichttransmissionsgrad von $\tau < 5\%$ zu erreichen, kombiniert mit einer Infrarot-Transmission bei 1600 nm von größer als 65%. Bei Verwendung wirksamer Reduktionsmittel für V_2O_5 ist es sogar möglich die geforderte niedrige Lichttransmission kombiniert mit einer IR-Transmission bei 1600 nm von $> 70\%$ und $> 80\%$ zu erreichen.

Bevorzugt weist die transparente, nicht eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau > 80\%$ und die durch Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen oder gasförmigen Reduktionsmittel dunkel eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 2,5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 70% für die 4 mm dicke Glaskeramik auf. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden diese Werte bevorzugt eingestellt. Insbesondere wenn Heizkörper mit hoher Leistung, z. B. Halogenstrahler unter der Kochfläche eingesetzt werden, sollte die Lichttransmission weniger als 2,5% betragen und die IR-Transmission bei 1600 nm größer als 70% sein.

Die Problematik der Einfärbbarkeit arsen-/antimonfreier Glaskeramiken mit Vanadiumoxid wurde gelöst durch die Kombination des Färbemittels Vanadiumoxid mit einem bei der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen oder gasförmigen Reduktionsmittel.

Arsen- und/oder Antimonoxid sind wirksame Läutermittel bei hohen Schmelztemperaturen um 1550-1650°C wie sie für Glaskeramikzusammensetzungen notwendig sind. Mit ihnen werden sehr gute Blasenqualitäten bzw. geringe Blasen zahlen erreicht, wie sie für viele Produkte aus Glaskeramik vorausgesetzt werden. Um die geforderten Blasenqualitäten ohne deren Verwendung zu erreichen, werden daher ein oder mehrere alternative chemische Läutermittel wie z. B. SnO_2 , CeO_2 , Sulfatverbindungen, Chloridverbindungen eingesetzt. Auch physikalische Läuterverfahren wie z. B. Unterdruckläuterung oder Hochtemperaturläuterung bei Temperaturen oberhalb ca. 1700°C können die geforderten Blasenqualitäten sicherstellen. Bei besonders hohen Anforderungen an die Blasenqualität kann es notwendig werden, den Einsatz alternativer chemischer Läutermittel mit einem physikalischen Läuterverfahren zu kombinieren, wie z. B. den Einsatz von SnO_2 und Hochtemperaturläuterung oder den Einsatz von BaCl_2 und Unterdruckläuterung.

Die Zusammensetzung und die Keramisierungsbedingungen bestimmen das Gefüge und damit die Eigenschaften der Glaskeramik. Das Gefüge besteht im wesentlichen aus dem Hochquarz-Mischkristall als vorherrschender Kristallphase und einem Restglas aus Komponenten, die nicht in den Hochquarz eingebaut werden. Dieses Gefüge ist verantwortlich für das thermische Ausdehnungsverhalten über der Temperatur, das für die Glaskeramiken einen Schlüsseleigenschaft darstellt.

Li_2O , Al_2O_3 und SiO_2 in den bevorzugten, angegebenen Grenzen sind notwendige Komponenten in der Hochquarz-Mischkristallphase. Als weitere Komponenten können MgO , ZnO und P_2O_5 in die Hochquarz-Mischkristalle eingebaut werden. Die Zugabe der Alkalien Na_2O , K_2O sowie der Erdalkalien CaO , SrO , BaO verbessert die Schmelzbarkeit und das Entglasungsverhalten des Glases. Die Gehalte sind begrenzt, weil diese Komponenten im wesentlichen in der Restglasphase der Glaskeramik verbleiben und die thermische Ausdehnung bei zu hohen Gehalten in unerwünschter Weise erhöhen. Auch können höhere Gehalte das Kristallisationsverhalten beeinträchtigen. TiO_2 und gegebenenfalls ZrO_2 und SnO_2 sind als Keimbildner erforderlich. Sie bilden während der Keimbildung Keime in hoher Dichte, die für das Aufwachsen der Hochquarz-Mischkristalle bei der Kristallisation als Unterlage dienen. Höhere Gehalte als in der Summe 6,0 Gew.-% verschlechtern das Entglasungsverhalten. Dies gilt besonders für die Komponente SnO_2 . Bei Gehalten ab 1 Gew.-% wurde beim Abkühlen und Absteigen von Laborschmelzen bereits an der Oberfläche eine spontane Bildung von Oberflächenkristallen beobachtet. Höhere Gehalte an ZrO_2 als 3 Gew.-% verschlechtern das Einschmelzverhalten des Gemenges bei der Glasherstellung, da die ZrO_2 -haltigen Rohstoffe sich durch geringe Auflösungsgeschwindigkeit in der Schmelze auszeichnen. Der TiO_2 -Gehalt beträgt zwischen 1, 2 und 5,5 Gew.-%. TiO_2 ist als Keimbildner unverzichtbar, der Gehalt sollte mindestens bei 1,2 Gew.-% liegen, damit eine hohe Transparenz der Glaskeramiken aufgrund hoher Keimdichte und damit geringer Kristallitgrößen erreichen werden kann. Der Gehalt sollte 5,5 Gew.-% nicht übersteigen, weil sonst das Entglasungsverhalten verschlechtert wird. Bevorzugt besitzt daher eine erfindungsgemäße Glaskeramik folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

Li_2O	2,5–5,5
Na_2O	0–3,0
K_2O	0–3,0
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0–4,0
MgO	0–3,0
CaO	0–2,5
SrO	0–2,0
BaO	0–3,5
ZnO	0–3,5
Al_2O_3	18–27
SiO_2	52–75
TiO_2	1,2–5,5
ZrO_2	0–3,0
SnO_2	< 1,0
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,0–6,0
P_2O_5	0–8,0

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02–0,6 Gew.-% V_2O_5 einstellbar ist, während die transparente Glaskeramik frei von V_2O_5 ist.

Vergleichbar hierzu wird in der DE 37 03 342 C2 eine Glaskeramik und ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben, wobei die Glaskeramik in der Glasmatrix dispergierten Hochquarz-Mischkristallen enthält, die ein dunkles oder schwarzes Aussehen besitzen, bei einer IR-Transmission von mindestens 80% bei 1500 nm, über eine Biegefestigkeit von wenigsten 140 N/mm² verfügen, die Zusammensetzung als Läutermittel 0–2 Gew.-% As_2O_3 enthält und die Einfärbung mit 0,03–0,5 Gew.-% V_2O_5 erfolgt. Diese Glaskeramik eignet sich aufgrund ihrer dunklen Einfärbung bevorzugt für die Anwendung als Kochfläche.

Die in der beschriebene DE 37 03 342 C2 Glaskeramik läßt sich nach unseren Untersuchungen jedoch nur dann mit den beanspruchten Eigenschaften nach dem dort beschriebenen Verfahren herstellen, wenn die Zusammensetzung As_2O_3 enthält. Die Zugabe von As_2O_3 ist dabei zwingend erforderlich, um eine dunkles oder schwarzes Aussehen zu erreichen und niedrige Werte der Lichttransmission einzustellen. Die Angabe des Transmissionswertes bei der Lichtwellenlänge 500 nm ist weiterhin nicht geeignet die Einfärbung richtig zu beurteilen, da mit Vanadiumoxid eingefärbte Glaskeramiken hauptsächlich oberhalb dieser Wellenlänge durchlässig werden. Für die Beurteilung der Einfärbung muß daher der gesamte dem Auge zugängliche Spektralbereich, d. h. die Lichttransmission im Sichtbaren herangezogen werden.

Wenn eine geringe Eigenfärbung der erfindungsgemäßen Glaskeramiken in transparenter Form (d. h. ohne Vanadiumoxid) gewünscht ist, sollte der TiO_2 Gehalt weniger als 3 Gew.-% bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-% betragen, weil sonst der für die Eigenfärbung störende Eisen/Titan-Komplex vermehrt auftritt.

Die Substitution des SiO_2 durch GeO_2 ist möglich, hat aber wegen der Kosten des GeO_2 aus wirtschaftlichen Gründen keine Bedeutung erlangt. Glaskeramiken verfügen abhängig von der Wahl der Gemengerohstoffe und von den Prozeßbedingung bei ihrer Herstellung über einen Wassergehalt der üblicherweise zwischen 0,01 und 0,07 Molll liegt.

Neben dem Farboxid Vanadiumoxid in Gehalten zwischen 0,02 bis 0,6 Gew.-% können auch weitere bekannte färbende Komponente, wie z. B. Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Selen-, Chlor-Verbindungen, eingesetzt werden, um die Färbung zu unterstützen und zur Einstellung bestimmter Farborte. Bei dunkel eingefärbten Glaskeramiken, wird dieses weniger gewünscht sein, wenn hohe Transmissionen im IR erforderlich ist, da diese Komponenten in der Regel im IR absorbieren. In transparenter Form kann der Einsatz dieser alternativen färbenden Komponenten gewünscht sein, um einen bestimmten Farbort einzustellen.

Als zugesetztes festes Reduktionsmittel hat sich besonders die Zusammensetzungskomponente SnO_2 bewährt. SnO_2 verfügt vorteilhafterweise auch über eine Läuterwirkung und kombiniert damit die Funktion von Reduktionsmittel und Läutermittel. Als weiterer Vorteil stabilisiert SnO_2 , ähnlich wie As_2O_3 oder Sb_2O_3 , den pO_2 der Glasschmelze gegenüber der Einwirkung von Sauerstoff aus der Umgebungsluft. Bei dem technisch üblichen Absteigen und Rühren der Schmelze vor der Formgebung, sowie den in der Praxis oft gewünschten Durchsatzänderungen, ist diese Pufferwirkung vorteilhaft, um eine stabile Transmission zu gewährleisten. Unsere Untersuchungen konnten gestützt auf Mößbauer-Messungen zeigen, daß das Zinn ebenso wie Antimon als Redoxpartner für das Vanadium wirkt. Das während der Läuterung durch Sauerstoff-Freigabe entstandene 2-wertige Zinn wirkt beim Keramisieren als Reduktionsmittel für das eingebaute Vanadium und wird zum größten Teil wieder in den 4-wertigen Zustand aufoxidiert (Tabelle 1, Beispiel 4 und 5). Wie die Beispiele 4 und 5 zeigen, erweist sich das Zinn als sehr wirksamer Redoxpartner für das eingebaute Vanadium. Im vanadiumhaltigen Beispiel 5 wird fast das gesamte 2-wertige Zinn des Ausgangsglases beim Keramisieren in den 4-wertigen Zustand aufoxidiert. Gegenüber arsen-/antimonhaltigen Glaskeramiken wird weniger SnO_2 als As_2O_3 oder Sb_2O_3 benötigt. Es ist möglich, die gewünschte Lichttransmission im Sichtbaren mit geringeren V_2O_5 Gehalten zu erreichen. Das Zinn führt offenbar beim Keramisieren zu einem höheren Anteil von Vanadium im färbenden Zustand. Damit lassen sich auch hohe Transmissionswerte im IR erreichen, da der Anteil von Vanadium im nichtfärbenden Zustand gering ist. Es ist sogar möglich, für eine 4 mm dicke Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $< 1\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von $> 80\%$ zu erreichen (Beispiel 23 bis 27). Diese Kombination ist besonders für Anwendungen als Kochfläche vorteilhaft. Die geringen V_2O_5 -Gehalte sind weiterhin von Vorteil, weil das Vanadium ein relativ kostspieliger Rohstoff ist. In der SnO_2 enthaltenden vanadiumfreien Glaskeramik in transparenter Form (Beispiel 4) wird der Wertigkeitswechsel von Zinn beim Keramisieren in geringerem Ausmaß beobachtet. Dies stützt die schon bei der Mößbauer-Analyse des Antimon gewonnene Hypothese für die Färbung mit Vanadium über einen Redoxvorgang. Das Beispiel zeigt, daß es möglich ist, eine transparente arsen-/antimonfreie Glaskeramik durch Zusatz von Vanadium in eine dunkel eingefärbte umzuwandeln. In der transparenten Glaskeramik wirkt das SnO_2 als Läutermittel und als Keimbildner.

Als weitere Reduktionsmittel eignen sich Metalle, Kohlenstoff und/oder aufoxidierbare Kohlenstoff- bzw. Metall-Verbindungen, die üblicherweise in pulveriger und/oder flüssiger Form dem Ausgangsgemenge für die Schmelze zugesetzt werden. In entsprechender Weise können auch gasförmige Reduktionsmittel eingesetzt werden, um den Redoxzustand der Schmelze zu beeinflussen. Als ein solches gasförmiges Reduktionsmittel eignet sich Formiergas oder ein anderes wasserstoffhaltiges Gas, das in die Schmelze eingeführt wird. Beispiele für Reduktionsmittel sind Al- oder Si-Pulver. Diese Elemente werden aufgrund ihrer hohen Affinität zum Sauerstoff in der Schmelze aufoxidiert und senken den pO_2 der Schmelze ab. Dieser Effekt wird auch durch aufoxidierbare Kohlenstoffverbindungen, wie z. B. SiC , TiC , Zucker, Holzkohle, Formiergas und/oder CO erreicht. Da die genannten Spezies selbst nicht als Redoxpartner zur Verfügung stehen, weil sie z. B. im Falle des Al und des Si nach Oxidation fest in das Glasgerüst eingebaut sind, ist der Mechanismus im wesentlichen der, daß sie den pO_2 der Schmelze soweit absenken, daß leichter reduzierbare Bestandteile der Schmelze statt dessen reduziert werden und damit als Redoxpartner dienen können. Bei der Reduktion des Vanadiums werden sie wieder aufoxidiert.

Das für die Heißformgebung in der Gegend der Verarbeitungstemperatur des Glases geforderte günstige Entglasungsverhalten auch ohne Verwendung von Arsen- oder Antimonoxid macht Anpassungen bei der Zusammensetzung der Glaskeramik erforderlich. Hinsichtlich Entglasung kritische Kristallphasen sind Mullit (Aluminiumsilikat), Baddeleyit (ZrO_2), sowie Hochquarz-Mischkristalle, Keatit-Mischkristalle und SnO_2 -enthaltende Kristallphasen. Beim Abkühlen der Glasschmelze auf Verarbeitungstemperatur und darunter ist die obere Entglasungstemperatur (OEG), bei der die erste Kristallphase auftritt, ein Maß für das Entglasungsverhalten. Für die Heißformgebung des Glases in der Nähe der Verarbeitungstemperatur sollte die OEG möglichst weit unter der Verarbeitungstemperatur liegen. Für ein derart verbessertes Entglasungsverhalten ist es erforderlich, die Bestandteile dieser kritischen Kristallphasen sowie den Gehalt an Keimbildnern, insbesondere von SnO_2 , zu begrenzen.

Eine bevorzugte Glaskeramik, die eine hohe Entglasungsfestigkeit mit einer oberen Entglasungsgrenze unterhalb der Verarbeitungstemperatur VA aufweist, hat dabei folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

	Li_2O	2,5–5,5
	Na_2O	0–3,0
50	K_2O	0–3,0
	$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0–4,0
	MgO	0–3,0
	CaO	0–2,5
	SrO	0–2,0
55	BaO	0–3,5
	ZnO	0–3,5
	Al_2O_3	18–27
	SiO_2	52–75
	TiO_2	1,2–5,5
60	ZrO_2	0–3,0
	SnO_2	$< 1,0$
	$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,0–6,0
	P_2O_5	0–8,0

65 wobei die dunkle Einfärbung durch den Zusatz von 0,02–0,6 Gew.-% V_2O_5 einstellbar ist.

Für das Erreichen einer hohen Temperatur/Zeitbelastbarkeit, hinsichtlich Änderung der thermischen Ausdehnung und der Compaction sowie Compaction-Spannung, hat es sich als notwendig erwiesen, den Gehalt an Alkalien und Erdalka-

DE 199 39 787 A 1

lien zu verringern, während die Gehalte an Al_2O_3 und SiO_2 bei höheren Werten gewählt werden müssen. Bei der dunklen Einfärbung mit Vanadiumoxid sollte der Gehalt an V_2O_5 nicht mehr als 0,5 Gew.-% betragen, da auch das Vanadiumoxid zu einer Verschlechterung der Temperatur/Zeitbelastbarkeit führt. Bevorzugt besitzt eine erfindungsgemäße Glaskeramik daher folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

Li_2O	3,2-4,5	5
Na_2O	0-1,0	
K_2O	0-1,0	
$\Sigma \text{Na}_{20} + \text{K}_2\text{O}$	0,2-1,5	
MgO	0-1,5	10
CaO	0-1,0	
SrO	0-1,5	
BaO	0-2,5	
ZnO	0-2,5	
Al_2O_3	20-25	15
SiO_2	60-72	
TiO_2	1,5-5,3	
ZrO_2	0-2,4	
SnO_2	< 0,6	
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,5-5,5	20
P_2O_5	0-3,0,	

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02-0,5 Gew.-% V_2O_5 einstellbar ist.

Bei der chemischen Beständigkeit werden besonders hohe Anforderungen an die Säurebeständigkeit gestellt. Die im praktischen Einsatz geforderte hydrolytische Beständigkeit und Laugenbeständigkeit wird mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ohne Probleme erreicht. Hinsichtlich der Säurebeständigkeit sind besonders P_2O_5 und die Erdalkalien CaO , BaO , sowie die Alkalien, V_2O_5 und in geringerem Ausmaß auch höhere Gehalte von Al_2O_3 nachteilig. Bevorzugt besitzt diesbezüglich eine erfindungsgemäße Glaskeramik folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

Li_2O	3,2-4,5	30
Na_2O	0-1,0	
K_2O	0-1,0	
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2-1,5	
MgO	0-2,0	35
CaO	0-1,0	
SrO	0-1,50	
BaO	0-2,0	
ZnO	0-2,5	
Al_2O_3	19-23	40
SiO_2	62-72	
TiO_2	1,5-5,3	
ZrO_2	0-2,5	
SnO_2	< 0,6	
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,5-5,5	45
P_2O_5	0-2,0	

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02-0,5 Gew.-% V_2O_5 einstellbar ist.

Die deutliche Verbesserung der Stabilität der Transmission gegenüber Temperatur/Zeitbelastung (Nachdunklung) wird infolge des fehlenden Antimons bzw. Arsens beobachtet. Es wird dahingehend gedeutet, daß das überschüssige 3-wertige Antimon bzw. Arsen auch beim praktischen Einsatz der Glaskeramik bei hohen Temperaturen z. B. in den Kochzonen von Kochflächen noch in der Lage ist, das Vanadium zu reduzieren und vom nicht färbenden in den färbenden Zustand zu überführen. Eine besonders gute Stabilität der Transmission gegenüber nachfolgenden ZeitiTemperaturbelastungen in der Praxis wird mit dem angegebenen Zusammensetzungsbereich (in Gew.-% auf Oxidbasis) erreicht:

Li_2O	3,2-4,5	
Na_2O	0-1,0	
K_2O	0-1,0	
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2-1,5	60
MgO	0-1,5	
CaO	0-1,0	
SrO	0-1,5	
BaO	0-2,0	
ZnO	0-2,0	65
Al_2O_3	20-23	
SiO_2	62-70	

TiO ₂	1,5-5,0
ZrO ₂	0-2,4
SnO ₂	< 0,4
Σ TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	2,5-5,5
P ₂ O ₅	0-3,0,

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02-0,3 Gew.-% V₂O₅ einstellbar ist.

Die für die chemischen Läutermittel Arsen- und Antimonoxid geltende Umweltproblematik trifft auch in geringerem Maße auf das Bariumoxid zu. Bariumhaltige Rohstoffe, insbesondere wenn sie wasserlöslich sind, wie z. B. Bariumchlorid und Bariumnitrat sind toxisch und erfordern besondere Vorsichtsmaßnahmen beim Einsatz. In den erfindungsgemäßen Glaskeramikzusammensetzungen ist es möglich, auf den Einsatz von BaO zu verzichten, insbesondere bis auf unvermeidliche Spuren.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramikzusammensetzungen können ähnlich wie bekannte Glaskeramiken durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung bei Temperaturen zwischen ca. 900 und 1200°C in eine Keatit-Mischkristall enthaltende Glaskeramik umgewandelt werden. Glaskeramiken dieses Typs verfügen über eine höhere Temperaturbelastbarkeit, allerdings zu Lasten einer Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der zwischen Raumtemperatur und 700°C in der Größenordnung von ca. $1 \times 10^{-6}/K$ liegt. Diese Umwandlung ist in der Regel mit einem Kristallwachstum verbunden, so daß die mit Hochquarz-Mischkristall enthaltenden Glaskeramiken erreichbare Transparenz üblicherweise verloren geht. Die Keatit-Mischkristall enthaltenden Glaskeramiken sind meist transluzent bis opak weiß. Bei Verwendung von Farboxiden wird der Weißton entsprechend überfärbt.

Vorzugsweise findet eine erfindungsgemäße Glaskeramik bzw. eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Glaskeramik Verwendung in transparenter Form als Brandschutzglas, Kaminsichtscheibe, Kochgeschirr und in dunkel eingefärbter Form als beheizbare Platte zum Kochen und Grillen, sowie als Substratmaterial für Waferstages oder Spiegelträger für Teleskope. Die vorliegende Erfindung wird mit Hilfe der folgenden Beispiele weiter verdeutlicht.

Für einige Ausführungsbeispiele sind in Tabelle 1 und 2 Zusammensetzungen der Glaskeramikausgangsgläser aufgeführt. In Tabelle 1 und 3 sind die Eigenschaften der zugehörigen Glaskeramiken zusammengestellt.

Die Ausführungsbeispiele von Tabelle 1 verdeutlichen den Redoxvorgang, der für die Einfärbung durch Vanadiumoxid beim Keramisieren erforderlich ist und wurden insbesondere im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Mößbauermessungen bereits im Text diskutiert. Die Ausgangsgläser von Tabelle 1 wurden, unter Verwendung von in der Glasindustrie üblichen Rohstoffen, bei Temperaturen von ca. 1620°C erschmolzen und geläutert. Nach dem Schmelzen in Tiegeln aus gesintertem Kieselglas wurden die Schmelzen in Platintiegel umgegossen und bei Temperaturen von ca. 1580°C über 30 Minuten homogenisiert. Nach Abstehen bei ca. 1640°C, 1 Stunde wurden Gußstücke von ca. 140 x 100 x 30 mm Größe gegossen und in einem Kühllofen beginnend ab ca. 660°C auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesen Gußstücken wurden die Prüfmuster, z. B. Stäbe für die Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Plättchen für die Messung der Transmission, herauspräpariert. Die noch glasigen Muster wurden anschließend mit den aufgeführten Keimbildungs- und Kristallisationsbedingungen in die Glaskeramik umgewandelt. Nach schnellem Aufheizen auf 600°C wird das Aufheizen auf die Keimbildungstemperatur und die weitere Erhöhung von Keimbildungstemperatur auf Kristallisationstemperatur mit einer einheitlichen Heizrate von 2,5 °C/min durchgeführt. Die Abkühlung von Maximaltemperatur erfolgte bis ca. 600°C mit einer Abkühlrate von ca. 4°C/min, anschließend durch Abschalten der Ofenheizung. Die Beispiele 1 und 2 sind konventionell mit Antimon geläuterte Glaskeramiken und sind zu Vergleichszwecken aufgeführt. Durch die Wirkung des eingebauten Antimons als Redoxpartner für das Vanadiumoxid ist es möglich, sowohl transparente als auch dunkel eingefärbte Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristall als vorherrschende Kristallphase zu realisieren. Das Vergleichsbeispiel 3 zeigt, daß es bei fehlendem Antimon nur mit Vanadiumoxid allein ohne Redoxpartner nicht möglich ist, die dunkle Einfärbung zu erreichen. Die erfindungsgemäßen Beispiele 4 und 5 zeigen, daß es bei Verwendung von SnO₂ als Reduktionsmittel, sowohl möglich ist, eine transparente Glaskeramik zu realisieren (Beispiel 4), als auch bei Zusatz von Vanadiumoxid eine dunkel eingefärbte Glaskeramik (Beispiel 5). Die Verwendung von Formiergas als Reduktionsmittel zeigt Beispiel 6. Das Formiergas mit einer Zusammensetzung H₂/N₂ = 5/95 Vol% wurde 3 Stunden lang mit 2,3 l/min in die 1640°C heiße Glasschmelze eingeleitet. Die Beispiele 1 bis 6 verfügen über gleiche Grundzusammensetzung und unterscheiden sich nur durch die Zusätze an Farboxid, Läuter- und Reduktionsmittel. Beispiel 7 ist eine Grundzusammensetzung, die reich ist an dem Keimbildner TiO₂, weil auf den Keimbildner ZrO₂ verzichtet wird. Als Reduktionsmittel wird 0,1 Gew.-% Holzkohle dem Ausgangsgemenge für die Glasschmelze zugesetzt.

Die Messung des Lichttransmissionsgrades τ im Bereich des sichtbaren Lichtes erfolgt nach DIN 5033. Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen wie effektiv mit den eingesetzten Reduktionsmitteln die Einfärbung durch Vanadiumoxid erreicht wird. Mit den Beispielen 6 und 7 wird bei 4 mm Dicke für das menschliche Auge fast vollständige Undurchsichtigkeit erreicht. Die Transmission im sichtbaren Grenzbereich bei 700 nm ist sehr gering. Durch Verringerung des V₂O₅-Gehaltes oder des Reduktionsmittels lassen sich auch problemlos höhere Lichttransmissionsgrade und damit verbunden auch höhere Werte für die IR-Transmission einstellen. Ebenso sind die gewünschten niedrigen Werte der Lichttransmission mit den eingesetzten Reduktionsmitteln auch für kleinere Dicken als 4 mm zu erreichen.

Die Gußstücke Beispiele 4 und 5 zeichnen sich durch eine ähnlich gute Blasenqualität wie die Gußstücke der konventionell mit Antimon geläuterten Beispiel 1 und 2 aus, da das SnO₂ bei hohen Temperaturen, wie sie für die Glaskeramikschmelze üblich sind, als Läutermittel wirkt. Das läutermittelfreie Vergleichsbeispiel 3 ist dagegen sehr blasig, läßt sich bezüglich seines Transmissionsverhaltens aber eindeutig charakterisieren.

Die Ausführungsbeispiele der Tabelle 1 verfügen aufgrund ihres Gehaltes an Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase über die gewünschten sehr niedrige Werte der thermischen Ausdehnung gemessen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 700°C.

Weitere Beispiele sind aus Tabelle 2 und 3 ersichtlich. Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung und Eigenschaften der Ausgangsgläser. Bei den in Tabelle 2 angegebenen Kristallphasen handelt es sich um, hinsichtlich der oberen Entgla-

sungstemperatur, kritische Kristallphasen. Tabelle 3 zeigt die Keramisierungsbedingungen und die Eigenschaften der erhaltenen Glaskeramiken.

Bei den Beispielen wurde zum Erreichen guter Blasenqualitäten eine Hochtemperaturläuterung eingesetzt. Als Reduktionsmittel und bei hohen Temperaturen wirksames Läutermittel wird die Zusammensetzungskomponente SnO_2 verwendet. Die Ausgangsgläser wurden, unter Verwendung von in der Glasindustrie üblichen Rohstoffen, in einem hochfrequenzbeheizten 4 l-Tiegel aus gesintertem Kieselglas bei Temperaturen um 1750°C eingeschmolzen. Nachdem das Gemenge vollständig aufgeschmolzen war, wurde bei 1775°C , 1 Stunde geläutert. Bei den hohen Temperaturen wird infolge niedriger Viskosität der Glasschmelze eine hohe Geschwindigkeit für den Blasenaufstieg und damit eine gute Blasenqualität erreicht. Vor Ausgießen der geläuterten Glasschmelze wurde die Temperatur auf etwa 1750°C abgesenkt und Gußstücke von ca. $170 \times 250 \times 50$ mm Größe gegossen. Die Gußstücke wurden zur Vermeidung von Spannungen in einem Kühllofen beginnend bei einer Temperatur von etwa 15°C unter der Transformationstemperatur der Gläser auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus den Gußstücken wurden die Prüfmuster für die Messungen präpariert.

Die Vergleichsbeispiele 8, 9 und 10 aus Tabelle 2 und 3 entsprechen kommerziellen mit As_2O_3 und/oder Sb_2O_3 geläuterten Glaskeramiken, die bereits bezüglich ihrer Eigenschaften optimiert wurden.

Die oberen Entglasungstemperaturen (OEG) liegen wie gewünscht unterhalb den Verarbeitungstemperaturen V_A der Gläser (Tabelle 2). Die bei der OEG auftretenden kritischen Kristallphasen sind in der Tabelle aufgeführt. Zur Messung der OEG werden die Gläser in Platintiegeln aufgeschmolzen. Anschließend werden die Platintiegeln für 5 Stunden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich der Verarbeitungstemperatur gehalten. Die oberste Temperatur bei der die ersten Kristalle auftreten bestimmt die OEG.

Die Keramisierung wurde wie bei den vorhergehenden Beispielen durchgeführt. Die Keimbildungs- und Kristallisationsbedingungen sind aus Tabelle 3 ersichtlich. Die Heizraten entsprechen denen der Beispiele aus Tabelle 1. Die Beispiele verfügen aufgrund ihres Gehaltes an Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase über die gewünschten sehr niedrigen Werte für die thermische Ausdehnung gemessen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 700°C .

Mit den erfindungsgemäßen Beispielen wird auch ohne Verwendung von As_2O_3 oder Sb_2O_3 die geforderte niedrige Lichttransmission erreicht. Die Temperatur/Zeitbelastbarkeit ist gegenüber den Vergleichsbeispielen deutlich verbessert. Bei nachfolgenden Temperungen ändern sich thermische Ausdehnung, Transmission (Nachdunkelung) in geringerem Ausmaß. Compaction sowie die damit verbundene Compaction-Spannung der erfindungsgemäßen Glaskeramiken sind verbessert. In der Tabelle 3 sind die verwendeten Temperbedingungen angegeben. Die compaction wird als Längenänderung eines 100 mm langen Stabes bei Temperung gemessen. Die Säurebeständigkeit der erfindungsgemäßen Glaskeramiken wird als Werkstoffprüfung an Platten mit polierter Oberflächen nach DIN 12116 gemessen. Die Tabelle 3 zeigt sowohl den Gewichtsverlust der Prüfplatten bei der Säurebehandlung als auch die Einstufung in die DIN-Klasse.

Das Beispiel 28 zeigt eine transparente Glaskeramik, die mit V_2O_5 einfärbbar ist. Die Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften für die Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristall als vorherrschender Kristallphase. Durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung bei 1100°C , 2 h wurde die transparente Glaskeramik in eine weiße Glaskeramik mit Keatit-Mischkristall als vorherrschende Kristallphase umgewandelt.

Tabelle 1

Zusammensetzung und Eigenschaften transparenter und mit V_2O_5 eingefärbter Glaskeramiken

5	Beispiele Nr.	1	2	3
	Grundzusammensetzung (Gew%):			
	Li_2O	3,8	3,8	3,8
10	Na_2O	0,5	0,5	0,5
	K_2O	0,2	0,2	0,2
	MgO	0,9	0,9	0,9
	BaO	1,0	1,0	1,0
15	ZnO	1,5	1,5	1,5
	Al_2O_3	21,5	21,5	21,5
	SiO_2	66,5	66,5	66,5
	TiO_2	2,4	2,4	2,4
20	ZrO_2	1,7	1,7	1,7
	Farboxid (Gew%)			
	V_2O_5	-	0,3	0,3
	Reduktionsmittel (Gew%):			
25	Sb_2O_3	1,5	1,5	-
	SnO_2	-	-	-
	Sonstige	-	-	-
	Keramiserungsbedingungen:			
30	Keimbildung	740°C; 0,5h	740°C; 0,5h	740°C; 0,5h
	Kristallisation	890°C; 0,5h	890°C; 0,5h	890°C; 0,5h
	Mößbauermessungen:			
35	Glasig	Nur Sb^{3+}	Nur Sb^{3+}	-
	Keramisiert	$Sb^{3+}/Sb^{5+} = 99/1$	$Sb^{3+}/Sb^{5+} = 92/8$	-
	Eigenschaften, keramisiert:			
40	Thermische Ausdehnung ($10^{-6}/K$)	0,04	0,05	0,02
	Färbung:	Transparent	Dunkel eingefärbt	Schwach hellgrün gefärbt
45	Lichttransmission τ (%), 4mm Dicke	82,7	0,6	29,5
50	Transmission 700nm (%), 4mm Dicke	88,1	12,8	67,0
55	IR-Transmission 1600nm (%), 4mm Dicke	87,3	77,1	84,0

DE 199 39 787 A 1

Fortsetzung Tabelle 1

Beispiele Nr.	4	5	6	7
Grundzusammensetzung (Gew%):				
Li ₂ O	3,8	3,8	3,8	5,3
Na ₂ O	0,5	0,5	0,5	0,1
K ₂ O	0,2	0,2	0,2	-
MgO	0,9	0,9	0,9	0,1
BaO	1,0	1,0	1,0	-
ZnO	1,5	1,5	1,5	0,8
Al ₂ O ₃	21,5	21,5	21,5	26,0
SiO ₂	66,5	66,5	66,5	63,0
TiO ₂	2,4	2,4	2,4	4,9
ZrO ₂	1,7	1,7	1,7	-
Farboxid (Gew%):				
V ₂ O ₅	-	0,2	0,3	0,3
Reduktionsmittel (Gew%):				
Sb ₂ O ₃	-	-	-	-
SnO ₂	0,3	0,3	-	-
Sonstige	-	-	Formiergas	0,1 Holzkohle
Keramiserungsbedingungen:				
Keimbildung	740°C; 0,5h	740°C; 0,5h	740°C; 0,5h	680°C; 2h
Kristallisation	890°C; 0,5h	890°C; 0,5h	890°C; 0,5h	800°C; 2h
Mößbauermessungen:				
Glasiert	Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺ = 34 / 66	Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺ = 30 / 70	-	-
Keramisiert	Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺ = 30 / 70	Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺ = 1 / 99	-	-
Eigenschaften, keramisiert:				
Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ / K)	0,01	0,03	0,13	-0,24
Färbung:	Transparent	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt
Lichttransmission τ (%), 4mm Dicke	84,2	1,1	0,0	0,0
Transmission 700nm (%), 4mm Dicke	88,8	18,7	1,0	0,2
IR-Transmission 1600nm (%), 4mm Dicke	87,6	79,2	67,8	67,1

DE 199 39 787 A 1

Tabelle 2

Zusammensetzung und Eigenschaften der Ausgangsgläser von erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Vergleichsglaskeramiken (Beispiel 8, 9 und 10)

Beispiele Nr.	8	9	10	11	12
Grundzusammensetzung (Gew%):					
Li ₂ O	4,0	3,5	3,7	3,9	3,7
Na ₂ O	0,3	0,3	0,5	0,4	0,5
K ₂ O	0,3	0,2	-	0,3	-
MgO	0,8	1,2	0,45	1,15	0,5
CaO	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	0,8	2,0	-	2,0
ZnO	0,4	1,6	1,66	0,85	1,7
Al ₂ O ₃	19,9	19,1	21,7	19,9	22,2
SiO ₂	68,1	68,1	64,24	69,0	64,8
TiO ₂	4,8	2,6	2,35	2,4	2,4
ZrO ₂	-	1,8	1,67	1,7	1,7
SnO ₂	-	-	-	0,1	0,2
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
V ₂ O ₅	0,10	0,16	0,28	0,3	0,3
Sonstige	1,3 As ₂ O ₃	0,64 As ₂ O ₃	1,21 Sb ₂ O ₃ 0,24 As ₂ O ₃	-	-
Eigenschaften, Ausgangsglas:					
T _g (°C)	690	681	674	681	683
V _A (°C)	1333	1339	1314	1343	1313
Entglasungsverhalten:					
OEG (°C)	1240	1260	1280	1240	1308
Kristallphase	Mullit	Mullit, Baddeleyit	Mullit, Baddeleyit	Baddeleyit	Mullit

DE 199 39 787 A 1

Fortsetzung Tabelle 2

Beispiele Nr.	13	14	15	16	17	18
Grundzusammensetzung (Gew%):						
Li ₂ O	3,45	3,4	3,95	3,56	3,6	3,75
Na ₂ O	0,6	0,6	0,3	0,5	0,25	0,65
K ₂ O	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	-
MgO	0,2	1,0	0,9	-	1,1	0,9
CaO	-	-	-	0,25	-	0,35
SrO	-	-	-	-	-	-
BaO	1,2	-	0,7	1,3	0,88	0,9
ZnO	1,8	0,67	-	1,5	1,55	1,5
Al ₂ O ₃	19,1	21,2	21,2	20,5	19,3	20,5
SiO ₂	68,2	68,6	67,9	67,5	68,3	67,08
TiO ₂	3,77	2,0	2,25	2,12	2,6	2,42
ZrO ₂	1,0	1,88	2,13	2,0	1,85	1,55
SnO ₂	0,06	0,12	0,21	0,3	0,14	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0,15
V ₂ O ₅	0,22	0,33	0,26	0,27	0,23	0,25
Sonstige	-	-	-	-	-	-
Eigenschaften, Ausgangsglas:						
T _g (°C)	686	699	708	693	685	676
V _A (°C)	1360	1354	1345	1358	1335	1326
Entglasungsverhalten:						
OEG (°C)	1240	1350	1330	1355	1293	1265
Kristallphase	Mullit	Mullit, Baddeleyit	Baddeleyit	Baddeleyit	Baddeleyit	Baddeleyit

DE 199 39 787 A 1

Fortsetzung Tabelle 2

Beispiele Nr.	19	20	21	22	23
Grundzusammensetzung (Gew%):					
Li ₂ O	3,67	3,73	4,0	3,9	3,91
Na ₂ O	0,5	0,5	0,3	0,7	0,68
K ₂ O	-	-	0,3	-	0,26
MgO	0,47	0,48	0,8	0,9	1,0
CaO	-	-	-	-	-
SrO	-	1,36	-	-	-
BaO	2,0	-	-	-	-
ZnO	1,69	1,72	0,4	1,7	1,7
Al ₂ O ₃	21,9	22,05	21,4	20,37	20,53
SiO ₂	64,0	65,74	68,5	68,0	67,7
TiO ₂	2,35	2,39	2,3	2,44	2,45
ZrO ₂	1,65	1,67	1,7	1,59	1,5
SnO ₂	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2
P ₂ O ₅	1,28	-	-	-	-
V ₂ O ₅	0,29	0,26	0,2	0,2	0,06
Sonstige	-	-	-	-	-
Eigenschaften, Ausgangsglas					
T _g (°C)	680	683	693	675	678
V _A (°C)	1310	1314	1349	1336	1325
Entglasungsverhalten:					
OEG (°C)	1275	1305	1305	1270	1280
Kristallphase	Mullit	Mullit	Mullit	Baddeleyit	Baddeleyit

DE 199 39 787 A 1

Fortsetzung Tabelle 2

Beispiele Nr.	24	25	26	27	28
Grundzusammensetzung (Gew%):					
Li ₂ O	3,9	3,86	3,87	3,84	4,25
Na ₂ O	0,6	0,4	0,41	0,42	0,4
K ₂ O	0,3	0,18	0,12	0,12	0,21
MgO	0,73	0,73	0,96	1,04	1,2
CaO	0,28	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	1,5	1,7	1,75	1,74	-
Al ₂ O ₃	21,4	21,4	21,4	21,15	22,7
SiO ₂	67,0	67,05	67,03	66,56	65,54
TiO ₂	2,47	3,25	2,48	4,87	2,18
ZrO ₂	1,56	1,25	1,7	-	1,95
SnO ₂	0,18	0,12	0,2	0,2	0,24
P ₂ O ₅	-	-	-	-	1,33
V ₂ O ₅	0,08	0,06	0,08	0,06	-
Sonstige	-	-	-	-	-
Eigenschaften, Ausgangsglas					
T _g (°C)	686	680	688	664	684
V _A (°C)	1329	1320	1323	1306	1320
Entglasungsverhalten:					
OEG (°C)	1285	1295	1265	1285	1295
Kristallphase	Baddeleyit	Mullit	Mullit, Baddeleyit	Mullit	Baddeleyit

DE 199 39 787 A 1

Tabelle 3

Keramiserungsbedingungen und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Vergleichsglaskeramiken
(Beispiel 8, 9 und 10)

Beispiele Nr.	8	9	10	11	12	13
Keramiserungsbedingungen:						
Keimbildung	675°C; 15min	750°C; 15min	750°C; 15min	760°C; 15min	765°C; 15min	760°C; 15min
Kristallisation	900°C; 15min	903°C; 15min	887°C; 15min	892°C; 15min	889°C; 15min	919°C; 15min
Eigenschaften, keramisiert:						
Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ / K)	-0,04	-0,03	-0,13	0,02	-0,08	-0,01
Säurebeständigkeit: Gewichtsverlust (mg/dm ²) DIN-Klasse	0,5 1	1,2 2	3,3 3	0,6 1	2,1 3	0,7 1 - 2
Färbung	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt
Lichttransmission τ (%), 4mm Dicke	1,4	1,0	1,6	0,5	0,1	0,0
Transmission 700 nm (%), 4mm Dicke	17,3	17,7	23,2	11,7	5,7	3,4
IR-Transmission 1600 nm (%), 4mm Dicke	77,0	78,9	79,8	73,0	74,5	79,4
Änderungen der Eigenschaften nach Temperatur/Zeit-Belastung:						
Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ / K) nach 850 °C, 32,3 h	0,84	0,16	0,33	-0,01	0,0	-0,06
Compaction (µm/100mm) nach 700 °C, 15 h	17	14	23	7	10	5
Transmission 700 nm (%), 4mm Dicke nach 800 °C, 100 h	22,2	10,9	11,1	10,6	5,9	4,8
IR-Transmission 1600 nm (%), 4 mm Dicke, nach 800 °C, 100 h	73,7	77,3	77,1	72,7	73,9	78,6

Beispiele Nr.	14	15	16	17	18
Keramiserungsbedingungen:					
Keimbildung	775°C; 15min	785°C; 15min	765°C; 15min	750°C; 15min	755°C; 15min
Kristallisation	916°C; 15min	916°C; 15min	915°C; 15min	904°C; 15min	891°C; 15min
Eigenschaften, keramisiert:					
Thermische Ausdehnung (10^{-6} / K)	0,20	-0,01	-0,51	0,05	0,13
Säurebeständigkeit: Gewichtsverlust (mg/dm ²) DIN-Klasse	0,6 1	1,2 2	1,6 3	0,7 2	1,4 2
Färbung	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt
Lichttransmission τ (%) 4mm Dicke	1,5	0,5	0,2	0,3	0,1
Transmission 700 nm (%), 4mm Dicke	18,9	12,2	7,5	9,1	5,4
IR-Transmission 1600nm (%), 4mm Dicke	74,3	70,6	70,5	70,5	74,0
Änderungen der Eigenschaften nach Temperatur/Zeit-Belastung:					
Thermische Ausdehnung (10^{-6} / K) nach 850 °C, 32,3 h	0,34	0,08	-0,39	0,01	0,49
Compaction ($\mu\text{m}/100\text{mm}$) nach 700 °C, 15 h	5	4	8	7	9
Transmission 700 nm (%), 4mm Dicke nach 800 °C, 100 h	18,2	11,2	5,7	7,5	4,5
IR-Transmission 1600 nm (%), 4 mm Dicke, nach 800°C, 100 h	73,7	70,2	71,9	69,3	73,2

Beispiele Nr.	19	20	21	22	23	
5	Keramiserungsbedingungen:					
	Keimbildung	760°C; 15min	760°C; 15min	775°C; 15min	760°C; 15min	750°C; 15min
10	Kristallisation	890°C; 15min	890°C; 15min	908°C; 15min	891°C; 15min	889°C; 15min
	Eigenschaften, keramisiert:					
	Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ /K)	-0,18	-0,15	-0,22	-0,16	0,05
15	Säurebeständigkeit: Gewichtsverlust(mg/dm ²) DIN-Klasse	3,9 3	2,3 3	0,6 1	0,6 1	0,9 2
20	Färbung	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt
25	Lichttransmission τ (%) 4mm Dicke	0,1	1,7	1,9	0,1	0,5
30	Transmission 700nm (%), 4mm Dicke	4,1	22,0	24,0	4,9	14,0
35	IR-Transmission 1600nm (%), 4mm Dicke	71,3	73,9	78,8	74,8	84,0
	Änderungen der Eigenschaften nach Temperatur/Zeit-Belastung:					
40	Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ /K) nach 850 °C, 32,3 h	-0,10	-0,13	-0,11	-0,20	0,0
45	Compaction (µm/100mm) nach 700 °C, 15 h	9	11	3	8	8
50	Transmission 700nm (%), 4mm Dicke nach 800 °C, 100 h	4,1	23,7	22,5	2,9	9,8
55	IR-Transmission 1600 nm (%), 4 mm Dicke, nach 800°C, 100 h	72,5	74,6	78,9	71,5	84,4
60						

Beispiele Nr.	24	25	26	27	28
Keramiserungsbedingungen:					
Keimbildung	760°C; 15min	760°C; 15min	765°C; 15min	695°C; 15min	740°C; 60min
Kristallisation	894°C; 15min	892°C; 15min	895°C; 15min	896°C; 15min	898°C; 15min
Eigenschaften, keramisiert:					
Thermische Ausdehnung ($10^{-6}/K$)	-0,06	-0,15	-0,15	0,16	0,03
Säurebeständigkeit: Gewichtsverlust(mg/dm ²) DIN-Klasse	0,8 2	0,6 1	0,5 1	0,3 1	2,3 3
Färbung	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Dunkel eingefärbt	Transparent
Lichttransmission τ (%) 4mm Dicke	0,4	0,3	0,7	0,1	84,2
Transmission 700nm (%), 4mm Dicke	13,7	9,2	18,4	4,4	89,1
IR-Transmission 1600 nm (%), 4 mm Dicke	83,6	84,7	82,1	83,0	87,8
Änderungen der Eigenschaften nach Temperatur/Zeit-Belastung:					
Thermische Ausdehnung ($10^{-6}/K$) nach 850 °C, 32,3 h	-0,16	-0,16	-0,14	0,15	0,07
Compaction ($\mu\text{m}/100\text{mm}$) nach 700 °C, 15 h	7	6	4	5	6
Transmission 700 nm (%), 4 mm Dicke nach 800 °C, 100 h	10,1	7,2	15,0	2,4	Nicht gemessen
IR-Transmission 1600 nm (%), 4 mm Dicke, nach 800°C, 100 h	84,0	84,7	83,3	82,8	Nicht gemessen

Patentansprüche

1. Transparente, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbare Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, wobei die Glaskeramik, bis auf unvermeidliche Spuren, keines der chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid enthält und die dunkel eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission

im Sichtbaren von $t < 5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65% für die 4 mm dicke Glaskeramik aufweist, die durch eine Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen und/oder gasförmigen Reduktionsmittel eingestellt ist.

2. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die transparente, nicht eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $t > 80\%$ aufweist.

3. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen oder gasförmigen Reduktionsmittel dunkel eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $t < 2,5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 70% für die 4 mm dicke Glaskeramik aufweist.

4. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß zum Erreichen einer geringen Blasenanzahl der Glaskeramik wenigstens ein alternatives chemisches Läutermittel, wie z. B. SnO_2 , CeO_2 , Sulfatverbindungen, Chlorid-Verbindungen, der Glasschmelze zugesetzt ist und/oder die Glasschmelze physikalisch, z. B. mittels Unterdruck und/oder mittels Hochtemperatur, geläutert ist.

5. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

Li_2O	2,5–5,5
Na_2O	0–3,0
K_2O	0–3,0
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0–4,0
MgO	0–3,0
CaO	0–2,5
SrO	0–2,0
BaO	0–3,5
ZnO	0–3,5
Al_2O_3	18–27
SiO_2	52–75
TiO_2	1,2–5,5
ZrO_2	0–3,0
SnO_2	< 1,0
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,0–6,0
P_2O_5	0–8,0,

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02–0,6 Gew.-% V_2O_5 und ggf. durch Zusatz weiterer färbender Komponenten, wie Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-, Se-, Cl-Verbindungen, zur Unterstützung der Färbung und Einstellung bestimmter Farborte einstellbar ist, während die transparente Glaskeramik frei von V_2O_5 ist.

6. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen TiO_2 -Gehalt von weniger als 3 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-%, um die Vorteile der dunklen Einfärbbarkeit mit Vanadiumoxid mit einer geringen Eigenfärbung der transparenten Glaskeramik zu verbinden.

7. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß die Reduktionsmittel die Zusammensetzungskomponente SnO_2 , Metalle, Kohlenstoff und/oder aufoxidierbare Kohlenstoff- und/oder Metallverbindungen sind, wobei die Reduktionsmittel bevorzugt dem Ausgangsgemenge der Glasschmelze zugesetzt sind.

8. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß die Reduktionsmittel Formiergase und/oder andere wasserstoffhaltiges Gase sind, wobei die Reduktionsmittel bevorzugt in die Glasschmelze eingeführt bzw. eingeleitet sind.

9. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hohe Entglasungsfestigkeit mit einer oberen Entglasungsgrerize unterhalb der Verarbeitungstemperatur VA und einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

Li_2O	3,0–4,5
Na_2O	0–1,5
K_2O	0–1,5
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2–2,0
MgO	0–2,0
CaO	0–2,0
SrO	0–2,0
BaO	0–3,0
ZnO	0–2,5
Al_2O_3	19–23
SiO_2	52–70
TiO_2	1,5–5,3
ZrO_2	0–2,4
SnO_2	< 0,5
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,5–5,5
P_2O_5	0–8,0,

DE 199 39 787 A 1

wobei die dunkle Einfärbung durch den Zusatz von 0,02–0,6 Gew.-% V_2O_5 einstellbar ist.

10. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hohe Temperatur/Zeit-Belastbarkeit hinsichtlich Änderungen der thermischen Ausdehnung und der Compaction sowie Compaction-Spannung mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

Li_2O	3, 2–4,5	5
Na_2O	0–1,0	
K_2O	0–1,0	
$\Sigma Na_2O + K_2O$	0,2–1,5	
MgO	0–1,5	10
CaO	0–1,0	
SrO	0–1,5	
BaO	0–2,5	
ZnO	0–2,5	
Al_2O_3	20–25	15
SiO_2	60–72	
TiO_2	1,5–5,3	
ZrO_2	0–2,4	
SnO_2	< 0,6	
$\Sigma TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$	2,5–5,5	20
P_2O_5	0–3,0,	

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02–0,5 Gew.-% V_2O_5 einstellbar ist.

11. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine gute chemische Beständigkeit und eine Zusammensetzung- (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

Li_2O	3,2–4,5	
Na_2O	0–1,0	
K_2O	0–1,0	30
$\Sigma Na_2O + K_2O$	0,2–1,5	
MgO	0–2,0	
CaO	0–1,0	
SrO	0–1,5	
BaO	0–2,0	35
ZnO	0–2,5	
Al_2O_3	19–23	
SiO_2	62–72	
TiO_2	1,5–5,3	
ZrO_2	0–2,5	40
SnO_2	< 0,6	
$\Sigma TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$	2,5–5,5	
P_2O_5	0–2,0,	

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02–0,5 Gew.-% V_2O_5 einstellbar ist.

12. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hervorragende Stabilität der Transmission gegenüber Temperatur/Zeit-Belastung und eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

Li_2O	3,2–4,5	50
Na_2O	0–1,0	
K_2O	0–1,0	
$\Sigma Na_2O + K_2O$	0,2–1,5	
MgO	0–1,5	55
CaO	0–1,0	
SrO	0–1,5	
BaO	0–2,0	
ZnO	0–2,0	
Al_2O_3	20–23	60
SiO_2	62–70	
TiO_2	1,5–5,0	
ZrO_2	0–2,4	
SnO_2	< 0,4	
$\Sigma TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$	2,5–5,5	65
P_2O_5	0–3,0	

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02–0,3 Gew.-% V_2O_5 einstellbar ist.

13. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik technisch frei von BaO ist.

14. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung in eine Keatit-Mischkristall enthaltende Glaskeramik umgewandelt ist.

15. Verfahren zur Herstellung einer transparenten, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbaren Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, wobei, bis auf unvermeidliche Spuren, auf die chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid verzichtet und die dunkel eingefärbte Glaskeramik mit einer Lichttransmission im Sichtbaren von $t < 5\%$ und einer IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65% für die 4 mm dicke Glaskeramik durch eine Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen und/oder gasförmigen Reduktionsmittel eingestellt wird.

16. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lichttransmission im Sichtbaren von $t > 80\%$ der transparenten, nicht eingefärbten 4 mm dicken Glaskeramik eingestellt wird.

17. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lichttransmission im Sichtbaren von $t < 2,5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 70% für die 4 mm dicke, durch Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen oder gasförmigen Reduktionsmittel dunkel eingefärbte Glaskeramik eingestellt wird.

18. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß zum Erreichen einer geringen Blasenanzahl der Glaskeramik wenigstens ein alternatives chemisches Läutermittel, wie z. B. SnO_2 , CeO_2 , Sulfatverbindungen, Chlorid-Verbindungen, der Glasschmelze zugesetzt wird und/oder die Glasschmelze physikalisch, z. B. mittels Unterdruck und/oder mittels Hochtemperatur, geläutert wird.

19. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

	Li_2O	2,5–5,5
	Na_2O	0–3,0
30	K_2O	0–3,0
	$\Sigma Na_2O + K_2O$	0–4,0
	MgO	0–3,0
	CaO	0–2,5
	SrO	0–2,0
35	BaO	0–3,5
	ZnO	0–3,5
	Al_2O_3	18–27
	SiO_2	52–75
	TiO_2	1,2–5,5
40	ZrO_2	0–3,0
	SnO_2	< 1,0
	$\Sigma TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$	2,0–6,0
	P_2O_5	0–8,0

verwendet wird, wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02–0,6 Gew.-% V_2O_5 und ggf. durch Zusatz weiterer färbender Komponenten wie Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-, Se-, Cl-Verbindungen zur Unterstützung der Färbung und Einstellung bestimmter Farbtöne eingestellt wird, während der transparenten Glaskeramik kein V_2O_5 zugesetzt wird.

20. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß ein TiO_2 -Gehalt von weniger als 3 Gew.-% eingestellt wird, bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-%, um die Vorteile der dunklen Einfärbbarkeit mit Vanadiumoxid mit einer geringen Eigenfärbung der transparenten Glaskeramik zu verbinden.

21. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß die Zusammensetzungskomponente SnO_2 , Metalle, Kohlenstoff und/oder aufoxidierbare Kohlenstoff und/oder Metallverbindungen als Reduktionsmittel verwendet werden, wobei die Reduktionsmittel bevorzugt dem Ausgangsgemenge der Glasschmelze zugesetzt werden.

22. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß Formiergase und/oder andere wasserstoffhaltiges Gase als Reduktionsmittel verwendet werden, wobei die Reduktionsmittel bevorzugt in die Glasschmelze eingeführt bzw. eingeleitet werden.

23. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hohe Entglasungsfestigkeit mit einer oberen Entglasungsgrenze unterhalb der Verarbeitungstemperatur VA, wobei eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

65	Li_2O	3,0–4,5
	Na_2O	0–1,5
	K_2O	0–1,5

DE 199 39 787 A 1

$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2-2,0	
MgO	0-2,0	
CaO	0-2,0	
SrO	0-2,0	
BaO	0-3,0	5
ZnO	0-2,5	
Al_2O_3	19-23	
SiO_2	52-70	
TiO_2	1,5-5,3	
ZrO_2	0-2,4	10
SnO_2	< 0,5	
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,5-5,5	
P_2O_5	0-8,0	

verwendet und die dunkle Einfärbung durch den Zusatz von 0,02-0,6 Gew.-% V_2O_5 eingestellt wird. 15

24. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hohe Temperatur/Zeit-Belastbarkeit hinsichtlich Änderungen der thermischen Ausdehnung und der Compaction sowie Compaction-Spannung, wobei eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

Li_2O	3,2-4,5	20
Na_2O	0-1,0	
K_2O	0-1,0	
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2-1,5	
MgO	0-1,5	
CaO	0-1,0	25
SrO	0-1,5	
BaO	0-2,5	
ZnO	0-2,5	
Al_2O_3	20-25	
SiO_2	60-72	30
TiO_2	1,5-5,3	
ZrO_2	0-2,4	
SnO_2	< 0,6	
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,5-5,5	
P_2O_5	0-3,0	35

verwendet und die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02-0,5 Gew.-% V_2O_5 eingestellt wird.

25. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine gute chemische Beständigkeit, wobei eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von: 40

Li_2O	3,2-4,5	
Na_2O	0-1,0	
K_2O	0-1,0	
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2-1,5	45
MgO	0-2,0	
CaO	0-1,0	
SrO	0-1,5	
BaO	0-2,0	
ZnO	0-2,5	50
Al_2O_3	9-23	
SiO_2	62-72	
TiO_2	1,5-5,3	
ZrO_2	0-2,5	
SnO_2	< 0,6	55
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,5-5,5	
P_2O_5	0-2,0	

verwendet und die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02-0,5 Gew.-% V_2O_5 eingestellt wird. 60

26. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hervorragende Stabilität der Transmission gegenüber Temperatur/Zeit-Belastung, wobei eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

Li_2O	3,2-4,5	65
Na_2O	0-1,0	
K_2O	0-1,0	

DE 199 39 787 A 1

	$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2-1,5
	MgO	0-1,5
	CaO	0-1,0
	SrO	0-1,5
5	BaO	0-2,0
	ZnO	0-2,0
	Al_2O_3	20-23
	SiO_2	62-70
	TiO_2	1,5-5,0
10	ZrO_2	0-2,4
	SnO_2	< 0,4
	$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	2,5-5,5
	P_2O_5	0-3,0

- 15 verwendet und die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02-0,3 Gew.-% V_2O_5 eingestellt wird.
27. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Glaskeramik, bis auf unvermeidliche Spuren, kein BaO verwendet wird.
28. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung in eine Keatit-Mischkristall
- 20 enthaltende Glaskeramik umgewandelt wird.
29. Verwendung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche in transparenter Form als Brandschutzglas, Kaminsichtscheibe oder Kochgeschirr und in dunkel eingefärbter Form als Kochfläche, sowie als Substratmaterial für Waferstages oder Spiegelträger für Teleskope.

25

30

35

40

45

50

55

60

65